

分类号\_\_\_\_\_

密级\_\_\_\_\_

U D C\_\_\_\_\_

编号\_\_\_\_\_

# 厦 门 大 学

## 博 士 后 研 究 工 作 报 告

基于生长调控的高质量钙钛矿薄膜制备及光伏性能研究

尹 君

工作完成日期      2016.6

报告提交日期      2016.8

厦门大学

2016 年      6 月

基于生长调控的高质量钙钛矿薄膜制备及光伏性能研究

Growth of high quality perovskite films based on kinetic manipulation  
and investigation on their photovoltaic performances

博 士 后 姓 名 尹 君

流动站（一级学科）名称 化 学

专 业（二级学科）名称 无机化学

研究工作起始时间 2014 年 9 月

研究工作期满时间 2016 年 8 月

厦 门 大 学

2016 年 6 月

厦门大学博硕士论文摘要库

# 厦门大学博士后研究工作报告

## 著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用博士后研究工作报告的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交该报告的纸质版和电子版，有权将该报告用于非赢利目的的少量复制并允许该报告进入学校图书馆被查阅，有权将该报告的内容编入有关数据库进行检索，有权将博士后研究工作报告的标题和摘要汇编出版。保密的博士后研究工作报告在解密后适用本规定。

本研究报告属于： 1、保密（ ）， 2、不保密（ ）

纸本在 年解密后适用本授权书；

电子版在 年解密后适用本授权书。

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

# 厦门大学博士后工作报告

---

## 摘要

全固态钙钛矿型太阳能电池(Perovskite solar cells, PSCs)，主要由有机金属卤化物钙钛矿结构材料构成，由于其较高的光电转换效率、相对低的制备成本及简便的制备工艺，在太阳能有效利用方面展现出巨大的应用前景，尤其在最近两年获得了迅猛的发展。钙钛矿太阳能电池要逐渐走向商业化，低成本、大面积、高质量钙钛矿薄膜的制备显得尤为重要。本研究以高质量钙钛矿薄膜的制备为重点，着眼于生长调控，借助于反应动力学优化、界面工程、溶剂工程以及热力学控制，从多个角度调控和优化钙钛矿薄膜的结晶过程，从而实现空气氛围下高质量钙钛矿薄膜及其高效光伏器件的有效制备；此外，还研究了器件结构中介孔层对于钙钛矿电池晶体质量、光伏特性以及稳定性的影响，为进一步提升器件性能积累了研究经验。具体来说，主要研究内容如下：

首先，钙钛矿薄膜生长模式的探究。成核和晶粒生长是当前大部分钙钛矿薄膜制备过程中经历的两个关键过程，决定着薄膜的形貌、晶粒尺寸、表面平整性等薄膜质量的关键参数，理解和掌握其调控机制对于高质量薄膜的制备以及新型制备技术的开发具有重要的意义。在本文的研究中，我们以最常用的溶液旋涂法为例，系统分析了不同外界因素对钙钛矿薄膜的成核和晶粒生长的影响，并结合辅助技术，如溶剂工程、加热控制等，对上述两个过程进行了调控。

其次，反应动力学分析与多种生长调控方式的应用。采用不同方法制备钙钛矿薄膜时，其生长机制有所不同，需要对具体制备方法的反应动力学进行分析，进而采用多种生长调控技术实现对薄膜生长的有效操控。在本文研究中，我们重点针对气相辅助沉积法和刮涂法制备钙钛矿薄膜的过程，应用了不同的调控手段和复合生长调控技术：在气相辅助空气氛围制备技术中，创新性地引入了原位退火重结晶、气-固反应界面介孔化调控等手段，实现了薄膜质量和器件光伏性能的显著提升；在刮涂法制备技术中，首次提出了加热控制/溶剂工程共调控的生长机制，实现了大面积准单晶钙钛矿薄膜的制备和器件效率的显著提升，并发展了新型刷涂技术制备高质量钙钛矿薄膜。

最后，在器件光伏性能研究中，我们也针对介孔层对钙钛矿型太阳能电池性能的

# 厦 门 大 学 博 士 后 工 作 报 告

---

调控做了系统研究。一方面系统地揭示了介孔层厚度对钙钛矿太阳能电池器件输出效率和空气稳定性的影响机制；另一方面，研究了嵌入在介孔层中的散射介质对钙钛矿薄膜光吸收特性、电荷传输能力以及器件性能的调控机制。

通过以上工作，使我们在高质量钙钛矿薄膜的制备方面积累了一定的经验，实现了钙钛矿薄膜质量和相关器件性能的显著提升；研究中发展的新型空气氛围制备技术也展现出较高的应用价值，尤其是在钙钛矿薄膜的低成本、规模化制备应用方面；此外，针对介孔层调控器件相关性能方面的研究，对于提高钙钛矿型太阳能电池的空气稳定性和有效光管理方面也有重要的借鉴性。

**关键词：** 钙钛矿      太阳能电池      生长调控      溶剂工程  
界面调控      气相辅助沉积      刮涂法

## Abstract

Organometal trihalide perovskite based solar cells (PSCs), which show the huge potential applications in the next generation photovoltaic (PV) with low cost, high power-conversion efficiency and various of facile preparing routes, has been intensively developed in recent year. Currently, the perovskite films' quality has been significantly improved through the modified deposition strategy and newly developed crystallization methods, and further boost the PV performance to new records. However, the fabrication processes still need to be further improved to meet the requirement in actual commercialization with reliable processes and mass production, especially the effective fabrication of large area and high quality perovskite film under common air ambient in much low cost way.

In this report, we focused on the effective fabrication of high-quality perovskite films in open air through multiple growth manipulation routes, such as growth-kinetic optimization, interface modification, solvent engineering, and thermodynamic controlling, and the corresponding influences on the device PV performance. Additionally, the manipulation mechanism of the mesoporous layer on the PSC's film quality, PV performance and air stability also has been investigated, which demonstrates important reference for the further PV performance improvement of PSCs. In detail, the fundamental investigations and researches have been carried out as following:

Firstly, the basic solution based growth modes have been discussed and further investigated. Comprehensive understanding and effective employing of the corresponding manipulation approaches are important for the preparing of high-quality perovskite film, or developing new fabrication methods. In this part, the commonly adopted solution based spin-coating method has been taken as an example to systematically investigate the determining factors on the nucleation and grains growth processes, as well as the manipulation mechanisms based on substrate properties, thermal treatment, solvent engineering and so on.

The second part of this report studies the application of multiple growth-manipulation on the specific fabrication techniques for perovskite film. The growth kinetics were firstly analyzed in detailed for each fabrication methods. Then, the specific multiple growth-manipulation routes were adopted to control the crystallization. In the vapor-assisted



## 厦 门 大 学 博 士 后 工 作 报 告

---

deposition process, the in-situ annealing process combined with interface engineering were developed to precisely control the gas-solid reaction to achieve high quality perovskite films with efficient device PV performance. In the blade coating method, solvent engineering combined with the thermal controlling were firstly used to grow large area quasi-single-crystal perovskite films rapidly in one-pot. And the newly developed film growth mechanism also enable the high-quality perovskite films with satisfied PV performance can be facilely achieved by a much robust way: painting.

Finally, the influence of mesoporous layer on the PV performance has been investigated. It is evidenced that the thickness of mesoporous layer plays an important role on the charges transportation and long-term air stability for the PSCs. Additionally, the introduced scattering medium in mesoporous layer also has been demonstrated that can intensively improve the light trapping efficiency, as well as the PV performance, in spite of the charges transportation ability has been partly retarded.

**Key words:** Perovskite    Solar cells    Growth manipulation    Solvent engineering  
Interface modification    Vapor-assisted deposition    Blade-coating

# 厦门大学博士后工作报告

## 目 录

摘 要 .....	I
Abstract.....	III
1 绪论 .....	2
1.1 钙钛矿型太阳能电池简介 .....	3
1.3 常用钙钛矿薄膜制备方法 .....	10
1.4 主要研究内容和章节安排 .....	14
2 介孔层调控钙钛矿电池器件性能研究.....	17
2.1 介孔层厚度调控器件空气稳定性研究 .....	17
2.2 亚微米散射介质增强光吸收特性研究 .....	28
2.3 本章小结 .....	39
3 溶液旋涂法钙钛矿薄膜生长机制探讨.....	40
3.1 钙钛矿薄膜的旋涂法制备生长机制 .....	40
3.2 基于溶剂工程的生长调控机制探讨 .....	44
3.3 本章小结 .....	52
4 气相辅助沉积高质量钙钛矿薄膜的制备.....	53
4.1 沉积平台构建与钙钛矿薄膜制备 .....	54
4.2 气相辅助生长动力学研究与结晶调控 .....	57
4.3 基于溶剂工程的界面调控与生长优化 .....	63
4.4 本章小结 .....	68
5 溶剂辅助钙钛矿薄膜的快速制备：刮涂与刷涂.....	69
5.1 加热控制/溶剂工程共调控生长机制研究 .....	70
5.2 准单晶钙钛矿薄膜表征与器件性能 .....	74
5.3 刮涂技术的拓展：刷涂（Painting） .....	77

# 厦 门 大 学 博 士 后 工 作 报 告

---

5.4 本章小结 .....	80
<b>6 工作总结与展望 .....</b>	<b>82</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>84</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>99</b>
博士生期间发表的学术论文 .....	100
博士后期间发表的学术论文 .....	102
个人简历 .....	103
联系地址 .....	104

## 1 绪论

随着全球能源危机以及环境污染问题的日益严重，开发和利用新型清洁、可再生能源已成为人类维持可持续发展的迫切需求。在诸多新能源类型中，太阳能发电无疑是最具前景的方向之一。在众多太阳能电池材料和器件中，以  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  为代表的有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池，由于其突出的光电转换效率和相对较低的制备成本，引起了国内外研究者的极大兴趣，并在近五年间获得了飞速的发展，如图 1.1 所示<sup>[1-2]</sup>。这种优异的新型太阳能电池主要得益于钙钛矿材料高的吸光系数<sup>[3]</sup>、极长的载流子传输距离<sup>[4]</sup>以及丰富、低成本的制备方法<sup>[5]</sup>。目前，研究者对于新型钙钛矿型太阳能电池的工作原理、制备方法、界面调控等方面已经积累了丰富的研究经验，关键问题的解决促进电池效率记录被不断地刷新<sup>[6]</sup>。最近，经过认证的钙钛矿型太阳能电池的效率已经超过 22.1%，其值已接近于当前单晶硅太阳能电池的最高水平（25%）<sup>[7]</sup>，而相比之下，其制备成本和周期则远远低于单晶硅太阳电池，极大地展示了这种新型太阳能电池的应用前景<sup>[8]</sup>。

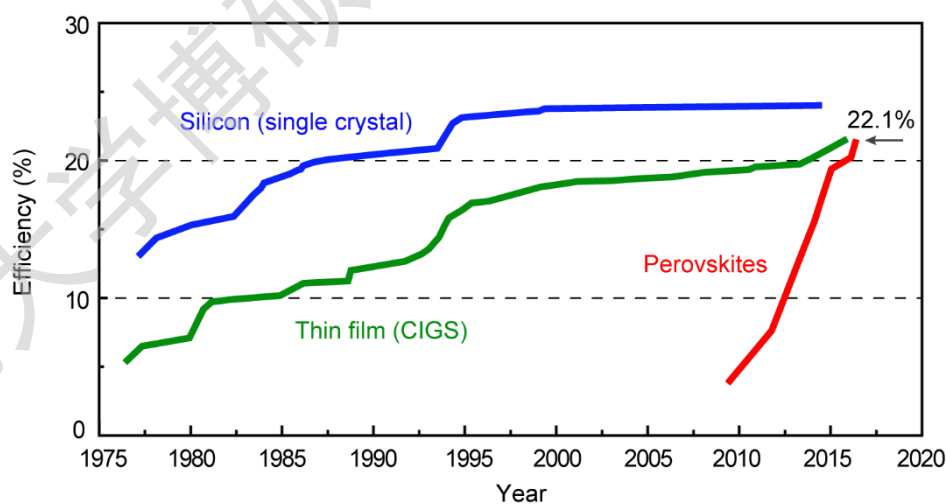


图 1.1 钙钛矿型太阳能电池的效率发展情况，并和单晶硅、铜铟镓硒（CIGS）薄膜太阳能电池相比较

目前，钙钛矿型太阳能电池的研究处于发展的飞速期，在当前的研究基础之上，

继续优化制备工艺、进一步提升光电转换效率，逐步实现钙钛矿太阳能电池的商业化势在必行<sup>[9]</sup>。当然，在现阶段还存在若干亟需解决的问题，尤其是涉及高质量钙钛矿薄膜的可控生长，以及发展大面积、规模化的稳定制备工艺。在本工作报告中，重点研究了基于生长调控技术制备高质量钙钛矿薄膜的途径，创新性地借助于溶剂工程、结构优化以及生长动力学调控等方法，实现了高质量钙钛矿薄膜和太阳能电池器件的制备，并在一定程度上实现了基于刷涂工艺的大面积钙钛矿薄膜的快速制备工艺。

## 1.1 钙钛矿型太阳能电池简介

### 1.1.1 钙钛矿结构及有机金属卤化物钙钛矿

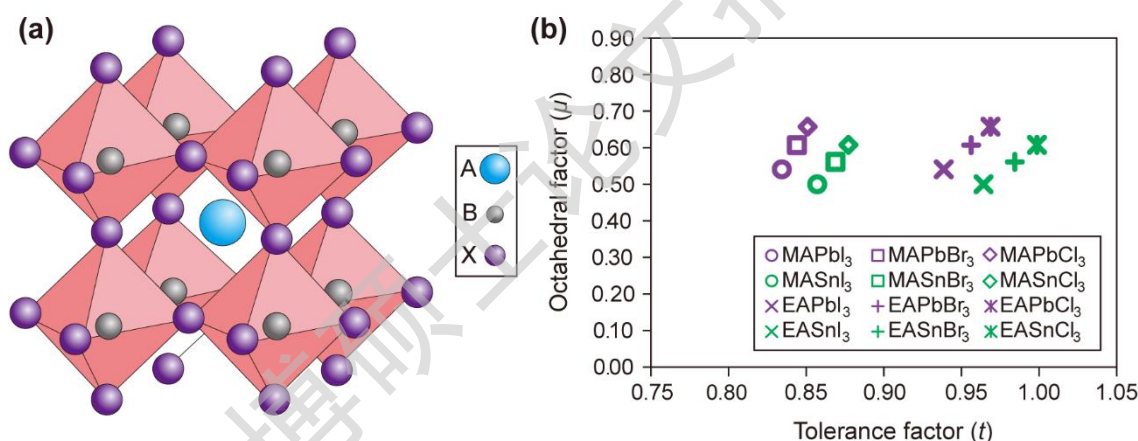


图 1.2 (a) 钙钛矿晶体结构；(b) 常见有机金属卤化物钙钛矿和相应的容忍因子 ( $t$ )、八面体因子 ( $\mu$ )<sup>[2]</sup>。其中，MA:  $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ; FA:  $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2$ ; EA:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3$

钙钛矿 (Perovskite) 狭义上是指  $\text{CaTiO}_3$ ，该种氧化物矿物质由 Gustav Rose 于 1839 年在俄罗斯乌拉尔山脉发现，并以俄罗斯矿物学家 Lev Perovski (1792–1856) 的名字命名。广义上钙钛矿 (Perovskite) 结构是一种具有八面体  $\text{ABX}_3$  结构的晶体，如图 1.2a 所示，其中 X 是阴离子，A 和 B 是阳离子（一般 A 尺寸大于 B）<sup>[2]</sup>。图 1.2b 统计了常见典型的有机金属卤化物钙钛矿材料和相应容忍因子 ( $t$ ) 和八面体因子 ( $\mu$ )。通常情况下，晶体稳定性和可能的结构可以由其容忍因子 ( $t$ ) 和八面体因子 ( $\mu$ ) 判断，其中  $t$  定义为 A-X 离子间距离 / B-X 距离（理想实心球模型）， $\mu$  定义为 B 离子

# 厦 门 大 学 博 士 后 工 作 报 告

半径 / X 离子半径。对于图中的有机金属卤化物钙钛矿材料，当  $t$  值在 0.89-1.0 之间时，晶体一般为立方晶相，而当  $t$  值在 0.81-0.89 之间时，由于较低的对称性，晶体一般呈现出立方晶或斜方晶结构<sup>[10]</sup>。目前，在钙钛矿太阳能电池上研究和应用较多的是 MAPbI<sub>3</sub>，本工作报告的研究中也主要采用 MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿作为太阳电池的有源层。

## 1.1.2 钙钛矿太阳能电池结构与工作原理

典型的钙钛矿型太阳能电池器件结构如图 1.3a 所示，主要包括有源层（钙钛矿光吸收层）、电子收集层（致密层）、介孔层、空穴传输层、导电玻璃和金属接触电极几个部分。图 1.3b 显示了采用上述结构制备的 MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿型太阳能电池的截面图，从下往上依次是：玻璃、FTO 层、致密 TiO<sub>2</sub> 层、介孔 TiO<sub>2</sub> / MAPbI<sub>3</sub> 层、Spiro-

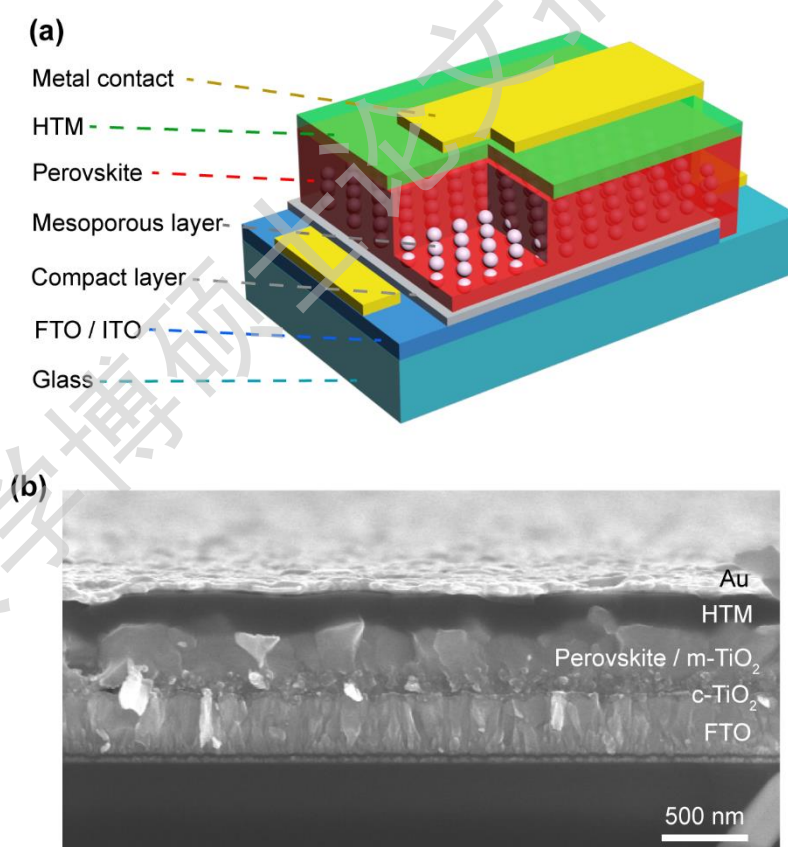


图 1.3 (a) 典型的钙钛矿太阳能电池结构示意图，主要包括玻璃、透明导电层（FTO 或 ITO）、致密层、介孔层、钙钛矿、空穴传导层以及金属接触电极；(b) 基于上述结构制备的太阳能电池器件截面 SEM 图

## 厦 门 大 学 博 士 后 工 作 报 告

OMeTAD 空穴导电层和金属电极。除这种常用的正置结构外，还有反型钙钛矿太阳能电池，即空穴传导层位于钙钛矿层与透明导电层之间，而电子收集层位于上部，与金属电极接触<sup>[11]</sup>。

在钙钛矿太阳能电池工作时，钙钛矿光吸收层在光照激发下，产生电子空穴对，如示意图 1.4 所示。由于能带匹配特性，电子随即转移至电子收集层（c-TiO<sub>2</sub>）和 FTO 透明导电层；而空穴则转移至空穴传输层并与金属电极接触。在外接电路的作用下，电子和空穴完成一个回路，由此产生电流并对外做功。从图中可知，电子收集层和空穴传导层与钙钛矿有源层之间的能带匹配特性决定了电压的有效输出。对于目前研究较多的 MAPbI<sub>3</sub> 型钙钛矿，宽带隙半导体材料 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 是应用较多的电子收集层，除了能带匹配特性较好外，丰富、低成本的薄膜制备方法也是其主要原因<sup>[12]</sup>。除此之外，目前报道的还有 SnO<sub>2</sub>，WO<sub>x</sub> 等氧化物半导体材料以及富勒烯及其衍生物（C60，PC<sub>61</sub>BM，PC<sub>71</sub>BM，ICBA 等）<sup>[11, 13-18]</sup>。钙钛矿太阳能电池中常用的有机空穴传导材料有：Spiro-OMeTAD 及其他三苯胺类小分子材料（如 2TPA-2-DP<sup>[19]</sup>，Triazine-Th-

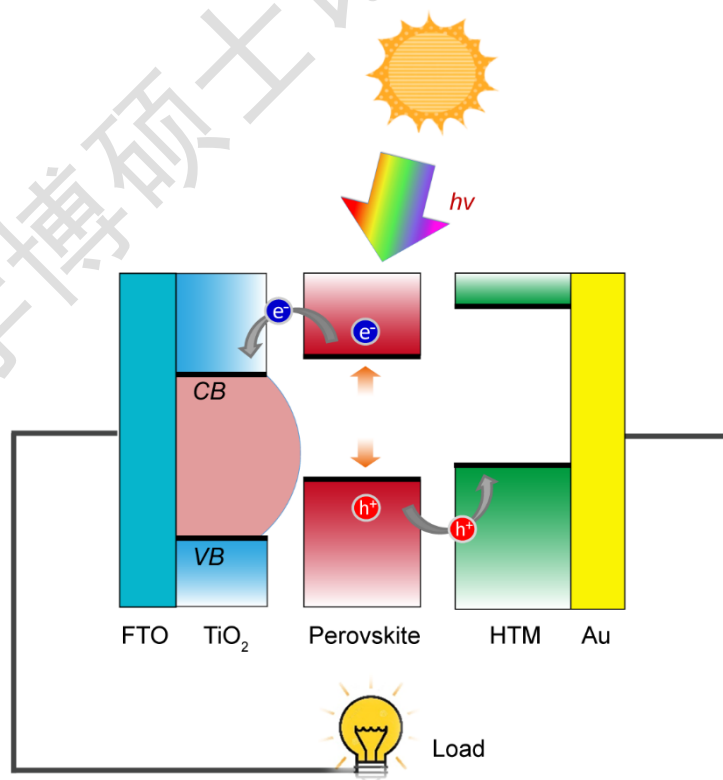


图 1.4 钙钛矿太阳能电池工作原理示意图

## 厦门大学博士后工作报告

OMeTPA<sup>[20]</sup>, OMeTPA-FA<sup>[21]</sup>等); 非三苯胺类含氮小分子 (如 4-(二乙基氨基)苯甲醛二苯胺(DEH)<sup>[22]</sup>、N,N-二对甲氧基苯基胺取代的茚衍生物(Py-A, Py-B, Py-C)<sup>[23]</sup>等); 含硫聚合物材料 (P3HT, PEDOT:PSS, PTB-BO, PTBDCB-DCB, PDPPDBTE 等<sup>[16, 24-26]</sup>); 含氮聚合物材料 (PANI, PTAA 等<sup>[27-28]</sup>)。除此之外, 无机 p 型半导体材料, 如 CuI, CuSCN 和 NiO 等<sup>[19, 29-30]</sup>, 也被广泛的应用于钙钛矿太阳能电池, 并且具有空穴迁移率高、带隙宽、成本低以及稳定性好的优点, 展示出了极大的应用前景。

介孔层在钙钛矿太阳能电池中除了在一定程度上作为电子传输介质外, 还在薄膜制备过程中起着调控钙钛矿薄膜成膜质量的作用, 在器件性能上对电池 I-V 特性的迟滞效应以及器件的稳定性也有一定的影响<sup>[31-32]</sup>。常用的介孔层材料有 TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub> 等<sup>[33-36]</sup>。

### 1.1.3 钙钛矿太阳能电池的关键性能参数

光电转换效率  $\eta$  (Power conversion efficiency: PCE) 是衡量太阳能电池器件性能的主要指标, 定义为太阳电池的最大输出功率 ( $P_{max}$ ) 和入射光功率 ( $P_{in}$ ) 之比, 即  $\eta = P_{max} / P_{in}$ 。太阳电池的效率可通过测试器件在光照下的电流-电压响应曲线获得, 即 J-V 曲线。在太阳能电池研究中, 通常采用标准模拟太阳光作为光源, 其光谱分布符合 AM1.5G 标准 (ASTM G173-03), 光功率近似为  $100\text{mW cm}^{-2}$ 。<sup>[37]</sup> 如图 1.5 所示, J-V 曲线中影响钙钛矿太阳能电池器件性能的主要参数有: 开路电压、短路电流密度和填充因子, 这些参数决定着太阳能电池器件性能的优劣, 其定义分别如下:

- 开路电压 ( $V_{oc}$ ), 即电池回路中电流为 0 时的电压值, 如图中所标;
- 短路电流密度 ( $J_{sc}$ ), 即电池回路中电压为 0 时的电流值, 如图中所标;
- 填充因子 (FF), 定义为电池最大输出功率  $P_{max}$  与电池理论可能最大输出功率 ( $V_{oc} \cdot J_{sc}$ ) 之间的比值, 即  $FF = P_{max} / (V_{oc} \cdot J_{sc})$ 。

在钙钛矿太阳能电池的实际研究中, 器件的开路电压、短路电流密度和填充因子由器件结构、薄膜质量、界面接触等多个因素决定, 涉及钙钛矿层的光吸收、光电转换、载流子输运与复合、能级匹配、电子态密度等多个物理机制过程。对于具体器件的评估和分析, 除 J-V 特性测试外, 还需借助于形貌表征、稳态/瞬态光谱测试、晶体



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.